

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-255853

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 2/10
2/06

識別記号

F I
C 0 8 G 2/10
2/06

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-80460

(22)出願日 平成10年(1998)3月12日

(71)出願人 390006323
ポリプラスチックス株式会社
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(72)発明者 川口 邦明
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(72)発明者 荒沢 肇
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(74)代理人 弁理士 三浦 良和

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】ポリアセタール樹脂のペレット間に生ずる分子量分布差を無くし、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】トリオキサン、或いはトリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールとを、三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を触媒としてカチオン重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリオキサンを、或いはトリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールとを、三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を触媒としてカチオン重合することを特徴とするポリアセタール樹脂の製造方法。

【請求項2】 三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体が、気体状の三フッ化ホウ素と液状の1, 3-ジオキソランとを接触させて調製したものであることを特徴とする請求項1記載のポリアセタール樹脂の製造方法。

【請求項3】 環状エーテル及び／又は環状ホルマールが、エチレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマールからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載のポリアセタール樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアセタール樹脂の製造方法に関し、更に詳しくは、ペレット間に生ずる分子量分布差を無くし、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、且つ、その加工が容易であることにより、代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品、その他の各種機械部品を中心として広く利用されている。ポリアセタール樹脂は、重合機から排出された粗ポリアセタール樹脂フレークを、一旦溶融混練し、ペレット（顆粒）として、工業的に提供されるのが一般的であるが、同じ製造装置を用いて、同じ製造方法で製造した場合においても、ポリアセタール樹脂ペレットの1粒1粒が、必ずしも、それぞれ同一の分子量分布を有するとは言えない。また、このペレット間に生ずる分子量分布差は、ペレットを押出機、成形機等により溶融混練しても、必ずしも完全に解消されるとも言えないために、ポリアセタール樹脂製品の品質管理には十分な注意が払われている。

【0003】このようなペレット間に生ずる分子量分布差は、ポリアセタール樹脂の射出成形性、押出成形性、プロー成形性等の溶融加工性に悪影響を与え、また、成形品の表面に微小の異物を形成し、表面外観を不良とすることもあるため、一般に好ましいものではない。ペレット間に生ずる分子量分布差を無くし、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造するために、前述の如く、従来、押出機、成形機等での溶融混練を強化する方法が行われている。しかし、更に品質管理上の観点から、特に重合面からの根本的な改善方法が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実状に鑑み、ペレット間に生ずる分子量分布差を無くし、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定の触媒を用いてポリアセタール樹脂を重合することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、トリオキサンを、或いは、トリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールとを、三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を触媒として、カチオン重合することを特徴とするポリアセタール樹脂の製造方法に関する。

【0006】以下、本発明のポリアセタール樹脂の製造方法について説明する。本発明のポリアセタール樹脂は、トリオキサン単独を、或いは、トリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールとの混合物を、塊状重合したポリアセタール樹脂を主体とする。その基本的な分子構造は、特に限定されず、分岐・架橋構造を有するもの、ブロック成分を導入したもの等も含まれる。また、その分子量、或いは溶融粘度は、溶融成形可能なものであれば良く、何らこれらに限定されるものではない。特に規定するならば、メルトイインデックスが、0.1～100g／10min (ASTM D1238に準拠) が適当である。メルトイインデックスが、100g／10min超では、機械的物性が著しく低下し、0.1g／10min未満では、樹脂の流动性が不良となって好ましくない。

【0007】本発明に使用する環状エーテル及び／又は環状ホルマールの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール、1, 6-ヘキサンジオールホルマール、トリオキセパン、1, 3-ジオキソラン等の環状ホルマール、又はこれらの混合物が挙げられる。その中でも、エチレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール又はこれらの混合物が好ましい。

【0008】これら環状エーテル及び／又は環状ホルマールの使用量は、成形品の剛性、耐薬品性等を考慮すると、トリオキサンに対して、1種または2種以上の合計で0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%である。環状エーテル及び／又は環状ホルマールの使用

量が、20重量%を超えると、成形品の剛性等の機械的強度や耐薬品性が低下し、また、0.1重量%未満になれば、樹脂の熱安定性が低下して好ましくない。また、環状エーテル及び／又は環状ホルマールは、重合機に供給する以前に、トリオキサンと予め混合しても、直接重合機に供給してもよく、更には、他の有機溶剤等で予め希釈して用いてもよい。

【0009】本発明の製造方法においては、上記成分の他に、分子量を調節する成分、分岐・架橋構造を形成しうる成分等の他の化学成分を併用することも可能である。分子量を調節する成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、例えば、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジ-n-ブチルエーテルの如きアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用される。また、その使用量は、好ましくは、トリオキサンに対して、1種または2種以上の合計で、0.001～0.5重量%である。

【0010】また、分岐・架橋構造を形成しうる成分としては、例えば、エチレンギリコールジグリシジルエーテル、プロピレンギリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンギリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレンギリコールジグリシジルエーテル、ポリブロピレンギリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレンギリコールジグリシジルエーテル、グリセリン及びそのアルキレンオキシド付加体またはグリシジルエーテル等の誘導体、ペンタエリスリトール及びそのアルキレンオキシド付加体またはグリシジルエーテル等の誘導体が挙げられる。その使用量は、トリオキサンに対して0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下である。

【0011】これらの分子量を調節する成分、或いは、分岐・架橋構造を形成しうる成分は、トリオキサン中に添加しても、また、環状エーテル及び／又は環状ホルマール中等に添加してもよく、また、他の有機溶剤等で予め希釈して添加してもよい。

【0012】本発明では、重合触媒として三フッ化ホウ素の1,3-ジオキソラン配位体を使用する。本発明に使用する重合触媒の調製方法としては、気体状の三フッ化ホウ素と液状の1,3-ジオキソランの2成分を、予め接触させて調製する方法が、代表的な方法として例示されるが、特にこの方法に限定されるものではない。

【0013】また、その接触方法としては、例えば、連続的に2成分を配管内で合流させ、接触させる方法、連続的に2成分を接触させ、更にスタティックミキサーにより接触させる方法、攪拌機を備えた容器内で、1,3-ジオキソラン中に、三フッ化ホウ素を吹き込み、2成

分を一旦接触させて供給する方法等が例示される。また、上記の2成分の接触温度は、-70～100℃、好ましくは-50～75℃である。また、好ましい接触時間は、0.05～5秒、特に好ましくは0.1～3秒である。また、上記の接触において、1,3-ジオキソランの使用量は、三フッ化ホウ素に対して、等モル量でも、或いは、生成ポリアセタールの物性に影響を与えない範囲内において過剰モル量でもよい。

【0014】ポリアセタール樹脂の重合における三フッ化ホウ素の1,3-ジオキソラン配位体の使用量は、好ましくは、トリオキサンに対して、三フッ化ホウ素換算で0.0001～0.02重量%である。また、重合触媒は、そのまま使用しても、1,3-ジオキソラン、或いは他の液状の有機化合物で予め希釈して使用しても、窒素等の不活性気体等の雰囲気下に使用してもよい。なお、本発明の三フッ化ホウ素の1,3-ジオキソラン配位体の生成は、実施例で述べるように、重合触媒から三フッ化ホウ素に由来する白煙が発生しないこと、及び重合触媒をアルカリでクエンチした液のプロトンNMR測定により、1,3-ジオキソランの重合体が生成していないことにより判定することができる。

【0015】三フッ化ホウ素の1,3-ジオキソラン配位体をトリオキサンへ添加して供給する方法としては、重合機内のトリオキサンへ直接添加して供給する方法、トリオキサンで洗い流しながら重合機へ供給する方法等が例示される。

【0016】本発明のポリアセタール樹脂の製造は、トリオキサン単独、或いはトリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールの混合物を、上記の三フッ化ホウ素の1,3-ジオキソラン配位体を用いて、塊状重合させて行い、粉塊状のポリマーを得ることができる。

【0017】重合機としては、内部に2本の駆動軸を有し、駆動軸にスクリュー、パドル、円盤、ピン、羽根等の混合手段が直結されたニーダー・コニーダー型重合機等が例示される。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましく、重合機滞留時間は0.2～30分が好ましい。

【0018】重合後の触媒の失活は、重合反応後、重合機より排出される反応生成物、或いは重合機中の反応生成物に、塩基性化合物又はその水溶液等を加えて行う。重合触媒を中和し、失活するための塩基性化合物としては、例えば、アンモニア；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類；アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩等；その他公知の触媒失活剤などが用いられる。かかる重合工程および失活処理の後、必要に応じて、更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を、従来公知の方法にて行う。

【0019】得られた粗ポリアセタール樹脂フレークは、更に、不安定末端部の分解除去、または安定化物質

による不安定末端の封止等、必要に応じて、公知の方法により安定化処理を行い、必要な各種安定剤を配合し、ペレット化を行う。安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を使用することができる。更に、本発明を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば、染料または顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の纖維状、粉体状、または板状の充填剤等を1種または2種以上添加することができる。

【0020】上記のようにして、ポリアセタール樹脂ペレットを製造することにより、ペレット間の分子量分布差が解消され、分子量分布の均一化を図ることができる。その理由は定かではないが、重合過程で、重合触媒である三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体が、反応原料（トリオキサン単独またはトリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールの混合物）中に、効率良く均一分散し、又、重合反応が均一に行われるために、分子量分布の均一化が図れるものと推測される。本発明のポリアセタール樹脂の製造方法により、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造することができる。また、ポリアセタール樹脂を使用した成形品では、その表面に発生する微小の異物が低減し、表面外観が良好になる。更に、本発明で得られたポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、また、成形加工性に優れることにより、射出成形品の他、押出成形品、ブロー成形品等の各種分野で有用である。

【0021】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお本発明で、A物質のa重量%対トリオキサンという場合には、A物質／トリオキサンの重量比率がa重量%／100重量%であることを意味する。また、ポリアセタール樹脂のメルトイインデックスは、ASTM D1238に準拠して測定した。

〔触媒調製例〕（三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体の調製）

ステンレス製のチューブ内に、気体状の三フッ化ホウ素0.06重量部と、液状の1, 3-ジオキソラン100重量部とを、連続的に流しながら両者を接触させる（接触温度-5°C、接触時間1秒）ことにより、重合触媒の三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を含む1, 3-ジオキソラン溶液を調製した。尚、チューブ出口より得られた該重合触媒溶液を、直ちに、過剰のトリエチルアミンでクエンチし、該溶液を重水素化クロロホルムを溶媒として、プロトンNMR測定（400MHz）を行ったところ、1, 3-ジオキソランの重合体は

生成していないことが確認された。また、重合触媒から三フッ化ホウ素に由来する白煙が発生しないことが確認された。

【0022】（実施例1）外側に熱（冷）媒を通すジャケットが設けられ、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレル（反応機胴体）と、該円の中心にそれぞれ回転軸を有する連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸を、それぞれ逆方向に100rpmで回転させながら、反応機の一端に、分子量調節剤としてメチラール0.04重量%（対トリオキサン）を含有するトリオキサンを連続的に供給した。続いて、同時に、触媒調製例で得られた三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を含む1, 3-ジオキソラン溶液を、トリオキサンに対して、3.3重量%の比率で（三フッ化ホウ素換算で0.002重量%対トリオキサン）、直ちに重合機の別の供給口に連続的に供給しながら、塊状重合を行った。重合機排出口から排出された反応生成物は、速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60°Cの水溶液に加え、粒子に粉碎すると同時に触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール樹脂を得た。次いで、この粗ポリアセタール樹脂100重量部に対して、安定剤として、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジテルビテル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（Irganox 1010、チバガイギー社製）0.3重量部、およびメラミン0.15重量部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合後、ベントの付いた2軸押出機にて、200°Cで溶融混練し、安定化すると同時にペレット状のポリアセタール樹脂（メルトイインデックス2.1g/10min）を得た。

【0023】その中で、任意に選んだペレット100個の各々について、GPC測定し、重量平均分子量／数平均分子量、即ち分子量分布を求め、ペレット間の分子量分布差を標準偏差／平均値、および、最大値／平均値を指標として評価した。これらの値が小さいほど、ペレット間に生ずる分子量分布差が少なく、品質の安定したポリアセタール樹脂ペレットが製造できたことを示している。尚、GPCは溶媒及びキャリヤーに、トリフルオロ酢酸を含むヘキサフルオロイソプロパノール溶液を使用して、サンプル溶液濃度0.1wt%、カラムオーブン温度40°C、キャリヤー液流量0.2ml/minの条件で測定し、PMMA標準サンプルを基準にして、常法にて重量平均分子量、及び、数平均分子量を算出した。結果を表1に示す。

【0024】（実施例2）実施例1と同様の連続式混合反応機を用い、重合機の一端に、1, 4-ブタンジオールホルマール2.0重量%及びメチラール0.04重量%（いずれも対トリオキサン）を含有するトリオキサンを連続的に供給した。続いて、同時に、触媒調製例で得られた三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を

含む1, 3-ジオキソラン溶液を、トリオキサンに対して2.0重量%用い(三フッ化ホウ素換算で0.0012重量%対トリオキサン)、該溶液を直ちに重合機の別の供給口に連続的に供給しながら塊状重合を行った。続いて、実施例1と同様に処理して、ペレット状のポリアセタール樹脂(メルトインデックス1.9g/10min)を製造し、ペレット間に生ずる分子量分布差を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0025】(比較例1～2)重合触媒として、三フッ化ホウ素の1, 3-ジオキソラン配位体を含む1, 3-ジオキソラン溶液の代わりに、三フッ化ホウ素0.002重量%(比較例1)、或いは、三フッ化ホウ素のジブ

表1

	メルト インデックス (g/10min)	ペレットの分子量分布差の評価 (重量平均分子量/数平均分子量)	
		標準偏差/平均値	最大値/平均値
実施例1	2.1	0.04	1.09
実施例2	1.9	0.05	1.10
比較例1	2.1	0.25	1.40
比較例2	2.3	0.27	1.42

【0027】(実施例3、4及び比較例3、4)実施例1、2及び比較例1、2で得られたポリアセタール樹脂ペレットを用いて、100mm幅コートハンガーダイを付した押出機により、押出温度200°C、ロール温度50°Cで、厚さ1.0mmのシートを成形した。押出機の回転水準を低、中、高の3水準で成形を行い、シート表

表2

	ポリアセタール 樹脂 ペレット	成形品表面外観		
		押出機の回転水準		
		低	中	高
実施例3	実施例1	やや良	良	良
実施例4	実施例2	やや良	良	良
比較例3	比較例1	不良	やや良	良
比較例4	比較例2	不良	やや良	良

【0029】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂の製造方法により、ポリアセタール樹脂のペレット間に生ずる分子

チルエーテル配位体0.002重量%(三フッ化ホウ素換算)(比較例2)(いずれも対トリオキサン)を用い、又1, 3-ジオキソラン3.3重量%(対トリオキサン)を、予めトリオキサンに添加した以外は、実施例1と同様に行い、ペレット状のポリアセタール樹脂(比較例1:メルトインデックス2.1g/10min、比較例2:メルトインデックス2.3g/10min)を得た。続いて、実施例1と同様に、ペレット間に生ずる分子量分布差を評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

面に発生した異物を目視で観察し、その発生割合により、良、やや良、不良の評価を行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

量分布差を無くし、品質の安定したポリアセタール樹脂を製造することができる。